

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①2 Off nl ungungsschrift
①1 DE 3507421 A1

②1 Aktenzeichen: P 35 07 421.3
②2 Anmeld tag: 2. 3. 85
④3 Offenlegungstag: 4. 9. 86

⑤1 Int. Cl. 4:
C07D 333/38
C 07 D 333/44
C 07 D 409/04
C 09 B 29/033
C 09 B 29/36

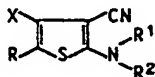
DE 3507421 A1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

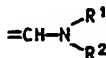
⑦2 Erfinder:
Schefczik, Ernst, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Etzbach, Karl-Heinz, Dr.; Eilingsfeld, Heinz, Dr., 6710
Frankenthal, DE

⑤4 Thiophenderivate

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I



in der
X Chlor, Brom oder gegebenenfalls substituiertes Hydroxy
oder Mercapto,
R Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder ein durch elektrophile
Substitution einführbarer Rest,
R¹ Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls substituiertes
Alkyl, Cycloalkyl oder Alkenyl,
R² Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl
oder Alkenyl,
R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff einen gesättigten
Heterocyclus und
R¹ und R² zusammen ein Rest der Formel



sind.
Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich in Ab-
hängigkeit von der Konstitution als Diazo- und/oder Kupp-
lungskomponenten oder allgemein als Farbstoffzwischen-
produkte.

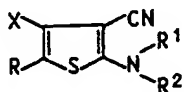
DE 3507421 A1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patentansprüche

1. Thiophenderivate der allgemeinen Formel I

05



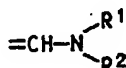
in der

X Chlor, Brom oder gegebenenfalls substituiertes Hydroxy oder Mercapto,

10

R Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder ein durch elektrophile Substitution einführbarer Rest,R¹ Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Alkenyl,R² Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl,

15

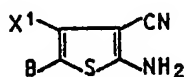
R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff einen gesättigten Heterocyclus undR¹ und R² zusammen ein Rest der Formel

20

sind.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel

25



in der

X¹ Chlor, Hydroxy, C₁- bis C₄-Alkoxy oder -Alkylthio, Phenoxy oder Phenylthio und

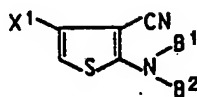
30

B Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Formyl oder Cyan sind.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

-2-
2.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 der Formel



05

in der

- B¹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Hydroxyalkyl, Cyanethyl, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonylethyl, C₁- bis C₄-Alkanoyloxyethyl, Allyl, Benzyl, Phenylethyl oder Cyclohexyl und
- 10 B² Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Hydroxyalkyl, Cyanethyl, C₁- bis C₄-Alkoxycarbonylethyl, C₁- bis C₄-Alkanoyloxyethyl oder Allyl sind und
- X¹ die für Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat.

15

4. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als Diazo- oder Kupplungs-komponenten.

20

25

30

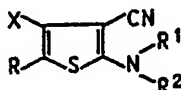
35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Thiophenderivate

Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen Formel I

05



in der

X Chlor, Brom oder gegebenenfalls substituiertes Hydroxy oder Mercapto,

10

R Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder ein durch elektrophile Substitution einführbarer Rest,

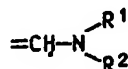
R¹ Wasserstoff, Acyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Cycloalkyl oder Alkenyl,

R² Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Alkenyl,

15

R¹ und R² zusammen mit dem Stickstoff einen gesättigten Heterocyclus und

R¹ und R² zusammen ein Rest der Formel



20

sind.

Reste X sind neben den bereits genannten z. B. Alkoxy-, Cycloalkoxy, Aryl-
alkoxy- oder Aroxygruppen sowie die entsprechenden Mercaptoester. Im ein-
zelnen seien beispielsweise OH, OCH₃, OC₂H₅, OC₃H₇, OC₄H₉, OCH₂C₆H₅,

25

OC₆H₁₁, OC₆H₅, OC₆H₄CH₃, OC₆H₄Cl, SH, SCH₃, SC₂H₅, SC₃H₇, S₄H₉, SCH₂C₆H₅,
SC₂H₄OH, SCH₂COOCH₃, SCH₂COOC₂H₅, SC₆H₁₁, SC₆H₅ oder SC₆H₄CH₃ genannt.

Elektrophil einführbare Reste R sind z. B. Cl, Br, NO, NO₂, SO₃H, CHO,
CN oder Acylreste, wobei Acylreste z. B. CH₃CO, C₂H₅CO, C₆H₅CO, CH₃SO₂,

30

C₂H₅SO₂ oder C₆H₅SO₂ sind.

Als Alkylreste für R sind z. B. CH₃, C₂H₅, C₃H₇ oder C₄H₉ zu nennen.

Reste R¹ und R² sind neben Wasserstoff im Rahmen der allgemeinen Defini-
tion z. B. gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy, C₁- bis C₄-

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

. 4.

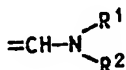
Alkoxy, C₁- bis C₈-Alkanoyloxy, C₁- bis C₈-Alkoxy-carbonyl, Phenyl oder TolyI substituiertes C₁- bis C₄-Alkyl, C₃- bis C₅-Alkenyl oder C₅- bis C₇-Cycloalkyl.

05 Im einzelnen seien beispielsweise genannt: CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₂H₄OH, CH₂CHOHCH₃, C₂H₄CN, C₂H₄OCH₃, C₂H₄OC₂H₅, C₂H₄OC₄H₉, C₂H₄OCOCH₃, C₂H₄OCOC₂H₅, C₂H₄OCOC₈H₁₇, C₂H₄COOCH₃, C₂H₄COOC₂H₅, C₂H₄COOC₄H₉, C₂H₄COOC₈H₁₇, CH₂C₆H₅, C₂H₄C₆H₅, CH₂C₆H₄CH₃, C₂H₄C₆H₄CH₃, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Allyl oder Methallyl.

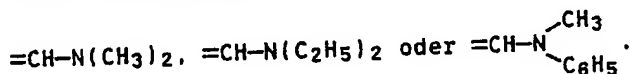
10 Zusammen mit dem Stickstoff sind R¹ und R² z. B. Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino oder N-Methylpiperazino.

Reste der Formel

15



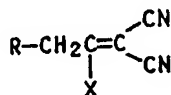
sind vorzugsweise



20

Zur Herstellung der Verbindungen der Formel I mit R = H oder C₁- bis C₄-Alkyl kann man Verbindungen der Formel II

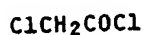
25



mit Schwefel abgebenden Verbindungen umsetzen. In die Verbindung der Formel I mit R = H können durch elektrophile Substitution Reste R nach den üblichen Methoden eingeführt werden.

30

Weiterhin kann die Verbindung der Formel I mit R = H und X = OH auch dadurch hergestellt werden, daß man die Verbindung der Formel



35 mit Malodinitril umgesetzt und anschließend mit einem Sulfid reagieren läßt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

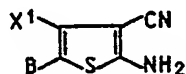
. 5 .

Einzelheiten der Herstellung können den Beispielen entnommen werden, in denen sich Angaben über Teile und Prozente, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht beziehen.

- 05 In der japanischen Offenlegungsschrift 84/42376 von Nippon Kayaku Co. ist angegeben, daß man durch Umsetzung von Mercaptoessigestern mit Malodinitril Verbindungen der Formel I erhalten würde. Wie jedoch schon aus J. Org. Chem. 38, 3616 (1973) sowie J. Heterocyclic Chem. 16, 1541 (1979) hervorgeht, trifft das nicht zu, denn bei diesen Reaktionen entstehen ausschließlich Thiazolderivate.
- 10

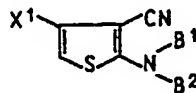
Die Verbindungen der Formel I eignen sich sowohl als Diazo- als auch als Kupplungskomponenten, sofern R = H ist.

- 15 Von besonderer Bedeutung als Diazokomponenten sind Verbindungen der Formel I a



- 20 in der
- X¹ Chlor, Hydroxy, C¹- bis C₄-Alkoxy oder -Alkylthio, Phenoxy oder Phenylthio und
- B Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, Formyl oder Cyan sind.

- 25 Als Kupplungskomponenten sind besonders wertvoll Verbindungen der Formel I b



- 30 in der
- B¹ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Hydroxyalkyl, Cyanethyl, C₁- bis C₄-Alkoxy-carbonyl-ethyl, C₁- bis C₄-Alkanoyloxyethyl, Allyl, Benzyl, Phenylethyl oder Cyclohexyl und
- 35 B² Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl, C₂- oder C₃-Hydroxyalkyl, Cyanethyl,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C₁- bis C₄-Alkoxycarbonylethyl, C₁- bis C₄-Alkanoyloxyethyl oder Allyl sind und

X¹ die für Formel I a angegebene Bedeutung hat.

05

Beispiele

Beispiel 1

10



15

136 Teile 2-Cyan-3-ethoxycrotonsäurenitril werden in 200 Teilen N-Methylpyrrolidon gelöst und mit 32 Teilen Schwefelblüte versetzt. Nun gießt man 25 Teile Triethylamin zu. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch und der zunächst suspendierte Schwefel geht in Lösung. Bei Erreichen von 50 °C wird mit einem Wasserbad gekühlt und die Temperatur auf 40 - 50 °C gehalten. Nach 2 Stunden wird die klare Lösung mit 1000 Teilen Wasser versetzt, wobei das Reaktionsprodukt kristallin ausfällt. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 142 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxythiophen in Form leicht braunstichiger Kristalle, die beim Lagern stark nachdunkeln. Eine aus Toluol umkristallisierte Probe zeigt einen Schmelzpunkt von 145 - 146 °C und folgende Analysenwerte:

20

25

C₇H₈N₂OS (168)

ber.: C 50,0 H 4,8 N 16,7 O 9,5 S 19,0

gef.: 50,0 4,9 16,8 9,8 18,9

IR- und NMR-Spektren stehen mit der Konstitution im Einklang.

30

Beispiel 2



35

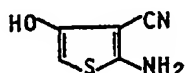
600 Teile Dimethylformamid, 40 Teile Triethylamin und 128 Teile Schwefel-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

blüte werden bei Raumtemperatur gerührt. Nun gibt man anteilweise 544 Teile 2-Cyan-3-ethoxicrotonsäurenitril in dem Maße zu, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches sich ohne Heizung bei 40 - 45 °C hält. Nach beendeter Zugabe rührt man 4 Stunden nach und versetzt dann mit 4000 Teilen Wasser. Man stellt die Kristallsuspension durch Zugabe von Essigsäure neutral und arbeitet wie in Beispiel 1 beschrieben auf.

Ausbeute: 623 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen, das sind 92,7 % der Theorie.

Beispiel 3



Zu einem siedenden Gemisch aus 168 Teilen 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen und 500 Raumteilen Methanol wird eine Lösung von 20 Raumteilen conc. Salzsäure in 100 Raumteilen Wasser getropft. Man kocht noch 2 Stunden unter Rückfluß, verdünnt mit 400 Raumteilen Wasser und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 136 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxithiophen. Eine aus Essigsäure umkristallisierte Probe schmilzt nicht bis 300 °C und zeigt folgende Analysenwerte:

$C_5H_4N_2OS$ (140)

ber.: C 42,9 H 2,9 N 20,0 O 11,4 S 22,9

gef.: 43,0 3,0 19,7 11,8 22,5

Das Produkt ist laut IR-Spektrum identisch mit der nach Beispiel hergestellten Verbindung.

Beispiel 4



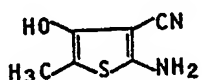
Zu einem Gemisch aus 178 Teilen Chloracetylchlorid, 104 Teilen Malonsäure-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

dinitril und 900 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 350 Teile Triethylamin getropft. Man rührt die Lösung noch 1 h bei Raumtemperatur, gibt sie dann in eine Mischung aus 294,5 Teilen einer 40 %igen wäßrigen Ammoniumsulfidlösung, 1000 Teilen Eis und 1000 Teilen Wasser und rührt das Reaktionsgemisch noch 3 h bei Raumtemperatur. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 137 Teile (62 % d. Th.) 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-thiophen.

Schmp.: > 300 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 3260, 3061 (NH₂), 2219 (C≡N), 1668, 1641 cm⁻¹ (C=O).

Beispiel 5



15

194 Teile Triethylorthopropionat und 66 Teile Malodinitril werden am absteigenden Kühler 1 h bei 100 °C gerührt. Zum Entfernen flüchtiger Bestandteile wird 30 Minuten lang Vakuum angelegt und dann erkalten gelassen. Man nimmt in 150 Raumteilen Dimethylformamid auf und gibt 32 Teile Schwefelblüte zu. Nun werden 100 Raumteile Triethylamin zugetropft, die Temperatur wird durch Kühlen bei < 60 °C gehalten. Man rührt noch 2 h bei 50 °C nach, setzt 500 Teile Wasser und 150 Teile conc. Salzsäure zu und kocht 1 h. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 131 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-5-methylthiophen. Die Verbindung ist alkalilöslich, eine aus Pentanol umkristallisierte Probe schmilzt bei 275 - 276 °C und zeigt folgende Analysenwerte:

C₆H₈N₂OS (154)
 ber.: C 46,8 H 3,9 N 18,2 O 10,4 S 20,8
 gef.: 47,0 4,2 17,9 10,3 20,5

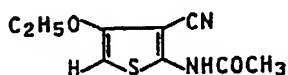
30

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Beispiel 6

05 Zu 500 Teilen Acetanhydrid werden bei Raumtemperatur 200 Teile Ameisensäure getropft und nach 2 Stunden 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen eingetragen. Man rührt 4 h bei 50 °C und läßt dann 1000 Teile Wasser in der Wärme zulaufen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 174 Teile 2-Formylamino-3-cyan-4-ethoxithiophen vom Schmelzpunkt 191 - 192 °C (aus Pentanol).

10

Beispiel 7

15 100 Teile wasserfreies Natriumacetat werden in 400 Raumteile Acetanhydrid eingetragen. Dazu gibt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen und kocht 4 h unter Rückfluß. Dann tropft man in der Wärme 800 Teile Wasser zu, läßt erkalten und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen

20 erhält man 194 Teile 2-Acetylamino-3-cyan-4-ethoxithiophen vom Schmelzpunkt 242 - 243 °C (aus Essigsäure).

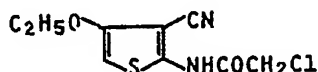
$C_9H_{10}N_2O_2S$ (210)

ber.: C 51,4 H 4,8 N 13,3 O 15,2 S 15,3

25 gef.: 51,2 4,7 13,3 15,5 15,2

Analog wurde 2-Propionylamino-3-cyan-4-ethoxithiophen hergestellt, Schmelzpunkt 223 - 224 °C (aus Pentanol).

30

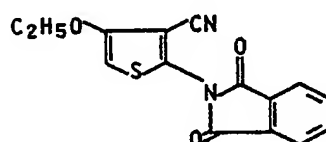
Beispiel 8

35 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen werden in 500 Raumteilen Di-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

-8
10

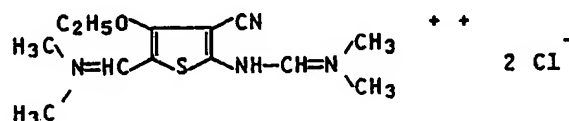
methyiformamid gelöst. Dazu gibt man 101 Teile Triethylamin und tropft bei 50 °C 130 Teile Monochloracetylchlorid zu. Man rührt 4 h bei 50 °C nach und trägt dann das Reaktionsgemisch auf 2000 Teile Wasser aus. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 240 Teile 2-(2-Chlor-acetylamino)-3-cyan-4-ethoxithiophen. Eine aus Essigsäure umkristallisierte Probe schmilzt bei 243 - 244 °C und hat einen Chlorgehalt von 14,1 % (ber. 14,5 %).

10 Beispiel 9

15 In 1000 Teilen Essigsäure werden 90 Teile wasserfreies Natriumacetat und 160 Teile Phthalsäureanhydrid gelöst. Dazu gibt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen und kocht 6 h unter Rückfluß. Man verdünnt mit 500 Teilen Wasser, läßt erkalten und saugt ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen erhält man 203 Teile 2-Phthaloylimino-3-cyan-4-ethoxithiophen mit
20 einem Schmelzpunkt von 173 - 174 °C (aus Essigsäure).

Beispiel 10

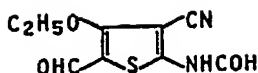
25 Zu einer Lösung von 200 Teilen Dimethylformamid in 2000 Raumteilen Toluol werden unter Kühlen bei 10 - 20 °C 350 Teile Phosphoroxitrichlorid zuge-
tropft. Dann trägt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen ein und
rührt 8 Stunden bei 40 °C. Nach dem Erkalten werden die abgeschiedenen
Kristalle abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen und im Vakuum bei 30 °C ge-
30 trocknet. Man erhält 271 Teile einer Verbindung der Konstitution



35 mit einem Cl⁻-Gehalt von 19,9 % (ber. 20,2 %), Schmelzpunkt 159 - 160 °C.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- 11 -

Beispiel 11

05 In ein Gemisch aus 1500 Raumteilen Chloroform und 250 Teilen Dimethylform-
amid werden unter Eiskühlung 400 Teile Phosphoroxitrichlorid eingetropft.
Dann gibt man 168 Teile 2-Amino-3-cyan-4-ethoxithiophen zu und kocht 4 h
unter Rückfluß. Beim Erkalten scheiden sich farblose Kristalle ab. Man
verdünnt mit 500 Raumteilen Ethylacetat, saugt ab und wäscht die Kristalle
10 mit Ethylacetat nach. Der Kristallkuchen wird in 2000 Teile Eiswasser
eingetragen und unter Rühren mit Natronlauge auf pH =8 gestellt. Nach 4
Stunden wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält
176 Teile 2-Formylamino-3-cyan-4-ethoxy-5-formylthiophen. Eine aus Penta-
nol umkristallisierte Probe schmilzt bei 230 - 231 °C und zeigt folgende
15 Analysenwerte:

 $C_9H_8N_2O_3S$ (224)

ber.: C 48,2 H 3,6 N 12,5 O 21,4 S 14,3

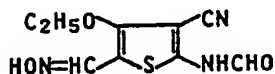
gef.: 48,3 3,9 12,7 21,1 14,5

20

Beispiel 12

25 In 2000 Raumteile Methanol werden 224 Teile 1-Formylamino-2-cyan-3-ethoxy-
4-formylthiophen und 120 Teile Hydroxylammoniumchlorid eingetragen und bei
Raumtemperatur gerührt. Dazu gießt man eine Lösung von 80 Teilen Natrium-
acetat in 300 Teilen Wasser und kocht 6 Stunden unter Rückfluß. Nach dem
Erkalten verdünnt man mit 1000 Teilen Wasser und saugt ab. Man erhält nach
dem Trocknen 232 Teile einer Verbindung der Konstitution

30



in Form farbloser Kristalle. Ein aus Pentanol umkristallisierte Probe
schmilzt bei 255 - 256 °C und zeigt die folgenden Analysenwerte:

35

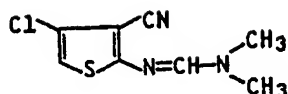
THIS PAGE BLANK (USPTO)

12.

 $C_9H_9N_3O_3S$ (239)

ber.: C 45,2 H 3,8 N 17,6 O 20,1 S 13,4
gef.: 45,2 3,7 17,4 20,1 13,3

05

Beispiel 13

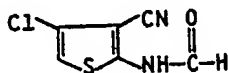
10

Zu 600 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 87,2 Teile Phosphoroxitrichlorid getropft. Man rührt das Gemisch 0,5 h bei 5 - 10 °C, gibt dann 66,5 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-thiophen zu und erhitzt die Lösung 1 h auf 70 °C. Anschließend trägt man das Reaktionsgemisch in 2000 Teile Eiswasser ein, filtriert ab und versetzt das Filtrat unter Rühren mit 350 Teilen Natriumacetat. Das danach ausfallende Produkt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 69,8 Teile (69 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2)-formamidin.

15

Schmp.: 67 °C (aus Toluol/Hexan), IR (KBr): 3090 (CH), 2222 (C≡N), 1636 cm⁻¹ (C=N).

20

Beispiel 14

25

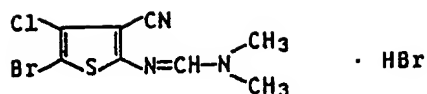
4,5 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2)-formamidin werden in einer Mischung aus 20 Teilen Ameisensäure und 20 Teilen Wasser 1 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3 Teile (77 % d. Th.) N-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2)-formamid.

30

Schmp.: 241 °C, IR (KBr): 2222 (C≡N), 1678, 1646 cm⁻¹ (C=O).

35

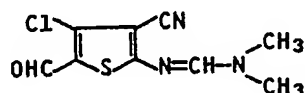
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Beispiel 15

- 05 10,7 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2)-formamidin werden in 100 Teilen Eisessig gelöst, dann tropft man zu der Lösung 8 Teile Brom und erhitzt das Gemisch anschließend 3 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur saugt man den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Eisessig, dann mit wäßriger Natriumbisulfitlösung und dann mit Wasser und
- 10 trocknet ihn. Man erhält 13,4 Teile (72 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(5-brom-4-chlor-3-cyan-thienyl-2)-formamidin-hydrobromid.

Zers.-P.: 223 °C, IR (KBr): 2220 (C≡N), 1692, 1633 cm⁻¹ (C=N).

15

Beispiel 16

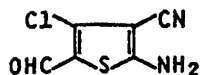
- 20 Zu 700 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 191 Teile Phosphoroxitrichlorid getropft, die Mischung wird noch 0,5 h bei 5 - 10 °C gerührt, dann werden 70 Teile 2-Amino-3-cyan-4-hydroxy-thiophen eingetragen. Man rührt die Lösung noch 1 h bei 70 °C und gibt sie dann in 2000 Teile Wasser. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen
- 25 und getrocknet. Man erhält 116 Teile (96 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin.

Schmp.: 186 °C (aus Toluol), IR (KBr): 2220 (C≡N), 1657, 1623 cm⁻¹ (C=O, C=N).

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)

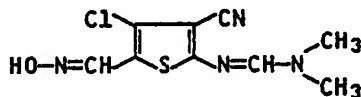
Beispiel 17

05 48,3 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin werden in einer Mischung aus 200 Teilen Ameisensäure und 200 Teilen Wasser 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 33,5 Teile (90 % d. Th.) 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-formyl-thiophen.

10 Zers.-P.: 270 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 3377, 3298, 3156 (NH₂), 2216 (C≡N), 1623 cm⁻¹ (C=O).

Beispiel 18

15



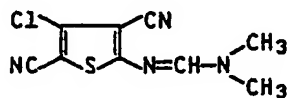
Man erhitzt eine Mischung aus 9,7 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-formyl-thienyl-2)-formamidin, 2,8 Teilen Hydroxylamin-hydrochlorid, 3,3
20 Teilen Natriumacetat und 50 Teilen Dimethylformamid unter Rühren 3 h auf 50 °C. Anschließend gibt man die Lösung in 200 Teile Wasser, saugt den Niederschlag ab und trocknet ihn. Man erhält 8,5 Teile (83 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-(N-hydroxy-formimidyl)-thienyl-2)-formamidin

25

Schmp.: 199 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 2220 (C≡N), 1639 cm⁻¹ (C=N).

Beispiel 19

30



35 Zu 70 Teilen Dimethylformamid werden unter Eiskühlung 4,6 Teile Phosphoroxitrichlorid gegeben, anschließend rührt man die Mischung noch 0,5 h bei

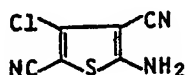
THIS PAGE BLANK (USPTO)

. 15.

5 - 10 °C und trägt dann 7,7 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-(N-hydroxy-formimidyl)-thienyl-2)-formamidin ein. Die Lösung wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und dann in 200 Teile Wasser gegeben. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
05 Man erhält 6,1 Teile (85 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3,5-dicyan-thienyl-2)-formamidin.

Schmp.: 226 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 2235, 2225 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1628 cm^{-1} ($\text{C}=\text{N}$).

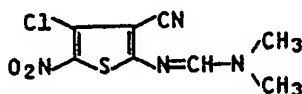
10

Beispiel 20

15 Eine Mischung aus 5,4 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3,5-dicyan-thienyl-2)-formamidin, 40 Teilen Ethanol und 4,5 Teilen konz. Salzsäure wird 2 h zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und das Filtrat in 100 Teile Wasser gegeben. Nach dem Absaugen des ausgefallenen Niederschlags wird dieser mit
20 Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,8 g (92 % d. Th.) 2-Amino-4-chlor-3,5-dicyan-thiophen.

Schmp.: 259 °C (aus Eisessig), IR (KBr): 3435, 3334, 3206 (NH_2), 2210 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$).

25

Beispiel 21

30

21,3 Teile N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-thienyl-2)-formamidin werden unter Eiskühlung in 100 Teile 100 %ige Salpetersäure eingetragen. Man läßt die Mischung 1 h bei Raumtemperatur rühren, fällt sie dann auf Eiswasser, saugt den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser. Nach dem
35 Trocknen erhält man 18,8 Teile (73 % d. Th.) N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-

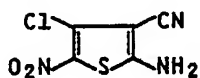
THIS PAGE BLANK (USPTO)

cyan-5-nitro-thienyl-2)-formamidin.

Zers.-P.: 254 °C (aus Eisessig)

05

Beispiel 22



10

Eine Mischung aus 5,2 Teilen N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-3-cyan-5-nitro-thienyl-2)-formamidin, 50 Teilen Ethanol und 5 Teilen konz. Salzsäure wird 3 h zum Sieden erhitzt und anschließend auf Eiswasser gegeben. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3,2 Teile (79 % d. Theorie) 2-Amino-4-chlor-3-cyan-5-nitro-thiophen.

15

Zers.-P.: 227 °C (aus o-Dichlorbenzol)

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)